



Patentamt

Offenlegungsschrift 1939 042

Aktenzeichen: P 19 39 042.2

Anmeldetag: 31. Juli 1969

Offenlegungstag: 12. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 8. August 1968

Land: Großbritannien

Aktenzeichen: 37954-68

Bezeichnung: Polyoxyalkylenderivate von Acetylenalkoholen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter: Fincke, Dr.-Ing. H.; Bohr, Dipl.-Ing. H.; Staeger, Dipl.-Ing. S.;
Patentanwälte, 8000 MünchenAls Erfinder benannt: Batty, John Woolley; Chadwick, Eric Milton; Crook, James William;
Manchester, Lancashire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Mappe 22033 - Dr.K.
Case D.21272

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
London, Großbritannien

Polyoxyalkylenderivate von Acetylenalkoholen

== ==
Priorität: 8. August 1968 - Großbritannien
== ==

Die Erfindung bezieht sich auf korrosionshemmende Verbindungen und insbesondere auf Verbindungen zum Hemmen der Korrosion von Eisenmetallen in sauren Beizbädern.

Eisenmetalle, wie z.B. Stahl, die bei erhöhten Temperaturen bearbeitet werden, erhalten im Verlaufe der Verarbeitung eine Oxydschicht, die als "Zunder" bezeichnet wird. Für viele nachfolgende Behandlungen, wie z.B. Beschichtung oder Plattierung, ist es nötig, die Zunderschicht zu entfernen, und dies erfolgt gewöhnlich durch Behandlung des Metalls in einem Bad einer wässrigen Säure, ein Vorgang, der als Säurebeizung bezeichnet wird. Säuren, die gewöhnlich für diesen Zweck verwer-

909887/1557

det werden, sind Schwefelsäure und Salzsäure, obwohl andere Säuren, wie z.B. Phosphorsäure und Sulfaminsäure, ebenfalls verwendet werden können. Wenn einmal die Zunderschicht entfernt ist, dann kann die Säure die freigelegte Metalloberfläche frei angreifen, und um den Angriff auf das Metall selbst soweit wie möglich zu verringern, ist es vorteilhaft, dem Säureabbeizbad einen Korrosionshemmer zuzusetzen.

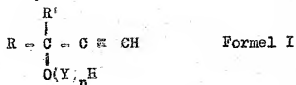
In einigen Fällen ist es in der Industrie üblich, die Säure durch Abtrennen des in den verbrauchten sauren Abbeizflüssigkeiten gelösten Eisens zurückzugewinnen. Dies kann durch verschiedene Verfahren erfolgen, aber in allen Fällen werden die Flüssigkeiten stark gerührt oder gespritzt, und es ist erwünscht, daß irgendwelche Zusätze beim Abbeizen bei diesem Verfahren keine merklichen Mengen Schaum bilden.

Es wurde nunmehr gefunden, daß Polyoxyalkylenderivate von gewissen Acetylenalkoholen besonders gute korrosionshemmende Verbindungen für den Zusatz zu sauren Abbeizbädern sind, und daß sie besonders für die Verwendung bei Salzsäureabbeizbädern brauchbar sind. Im Gegensatz zu den Ausgangsacetylenalkoholen, die rasch aus den sauren Abbeizbädern durch Verflüchtigung entfernt werden, sind die Oxyalkylenderivate der vorliegenden Erfindung weitgehend unflüchtig und besitzen eine längere Lebensdauer im Säureabbeizbad.

Weiterhin zeigen die Säureabbeizbäder, die die erfindungsgemäßen Produkte als korrosionshemmende Verbindungen enthalten, nur eine geringe Neigung zum Schäumen, und dies ist besonders wichtig, wenn man Salzsäure aus den verbrauchten Flüssigkeiten für eine Wiederverwendung zurückgewinnt.

909887/1557

Gemäß der Erfindung werden Polyoxyalkylenderivate von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel



vorgeschlagen, worin R ein geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkylradikal mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, R' ein Wasserstoffatom oder ein Alkylradikal mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes Y entweder eine Oxyäthylengruppe oder eine Oxypropylengruppe darstellt, wobei mindestens ein Y eine Oxypropylengruppe ist, und n eine Ganzzahl von 2-30 bezeichnet.

Als Beispiele für geradkettige oder verzweigtkettige Alkylradikale, die durch R dargestellt werden, sollen erwähnt werden: Methyl, Äthyl, n-Propyl, 1-Äthylpentyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl und Heptyl, und als Beispiele für Alkylradikale, die durch R' dargestellt werden, sollen erwähnt werden: Methyl, Äthyl und Butyl.

Gemäß der Erfindung wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylenderivaten von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel I vorgeschlagen, welches dadurch ausgeführt wird, daß man einen Acetylenalkohol der Formel $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$, worin R und R' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Propylenoxyd oder mit sowohl Äthylenoxyd als auch Propylenoxyd in Gegenwart eines Katalysators kondensiert.

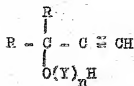
In dem Fall, in dem beim Verfahren sowohl Äthylenoxyd als auch Propylenoxyd verwendet werden, kann der Alkohol der For-

nel. I mit zwei Oxyden in Mischung kondensiert werden, wenn das Produkt eine statistische Poly(oxyäthylen/oxypropylen)-mischpolymerkette enthalten soll. Die Oxyde können aber auch in jeder gewünschten Reihenfolge umgesetzt werden, um ein Produkt mit einer Blockmischpolymerkette herzustellen.

Als Beispiele für geeignete Katalysatoren sollen erwähnt werden: tertiäre Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N,N-Tetramethyläthylendiamin und 4-Dimethylaminopyridin, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxyde, wie z.B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Bariumhydroxyd, Säuren, wie z.B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, und Lewis-säure-Katalysatoren, wie z.B. Aluminiumchlorid, Bortrifluorid (entweder als solches oder als Komplex, wie z.B. als Ätherat), Titan-tetrachlorid und Zinn(IV)-chlorid.

In den meisten Fällen wird die Reaktion zwischen dem Acetylenalkohol und dem Propylenoxyd oder dem Äthylen- und Propylenoxyd zweckmäßig bei einer Temperatur von 70-115°C ausgeführt, aber niedrigere oder höhere Temperaturen, wie z.B. -10°C bis 165°C, können ggf. auch verwendet werden.

Gemäß der Erfindung wird schließlich auch ein saures Abbeizbad für Eisenmetalle vorgeschlagen, welches aus einer wäßrigen Säure besteht, die ein Polyoxoalkylenderivat eines Acetylenalkohols der allgemeinen Formel



Formel I

enthält, worin R, R', Y und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

909887/1557

Die Menge der korrosionshemmenden Verbindung, die dem sauren Abbeizbad zugegeben wird, kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, aber es wird bevorzugt, zwischen 0,05 und 0,4 Gew.-% der Verbindung, bezogen auf das Gewicht der verwendeten Säure, zuzugeben.

So wird es im Falle von Salzsäure bevorzugt, 0,45-3,63 kg Verbindung je 1016 kg 28%ige Salzsäure in den sauren Abbeizflüssigkeiten zuzusetzen. Die Konzentration der Salzsäure im sauren Abbeizbad beträgt gewöhnlich 1-20 Gew.-%.

Zur Herstellung des sauren Abbeizbads wird die Verbindung einfach in die Abbeizsäure eingebracht, die dann gebrauchsfertig ist, oder die Verbindung wird der konzentrierten Säure vor ihrer Verdünnung zugegeben.

Das Abbeizen kann im Falle eines Salzsäurebads bei Temperaturen von 10-95°C ausgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bewirken auch eine Hemmung der Korrosion von Eisenmetallen unter anderen Bedingungen, wie z.B. bei der in situ-Entzunderung von Anlagen, bei der Ansäuerung von Öl- und Wasserquellen (wobei Salzsäure zum Öffnen und Vergrößern von Kalksteinritzen verwendet wird und ein Schutz der aus einem Eisenmetall bestehenden Quellenfassung wesentlich ist), und bei Entfettungsanlagen, bei denen stark chlorierte Lösungsmittel verwendet werden. Diese Lösungsmittel enthalten gerne Spuren von Chlorwasserstoff, der gegenüber der Entfettungsanlage und gegenüber Eisenmetallgegenständen, die entfettet werden, sehr korrosiv ist.

Der Zusatz einer erfindungsgemäßen Verbindung zum Entfettungslösungsmittel verringert die korrosive Wirkung einer ggf. an-

wesenden Säure.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Die Beispiele sind nicht in einschränkendem Sinne aufzufassen. Alle Teile und Prozentangaben sind in Gewicht ausgedrückt.

Beispiel 1

42 Teile 3-Methyl-1-butin-3-ol und 1,5 Teile Bortrifluorid-Ätherat wurden bei 30-40°C gerührt, währenddessen eine Mischung aus 60,5 Teilen Äthylenoxyd und 79,8 Teilen Propylenoxyd zugesetzt wurde. Während des letzten Teils des Zusatzes wurde die Temperatur auf 60°C steigen gelassen und nach Beendigung der Zugabe 1/2 Stunden auf 60°C gehalten. Nach der Abtrennung von flüchtigen Produkten bei 60°C und 20 mm Druck war das zurückbleibende Produkt ein hellbraunes Öl, welches aus 161,1 Teilen eines Addukts aus Methylbutinol mit 4,68 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem Molverhältnis von annähernd 1:1 bestand.

Beispiel 2

128,9 Teile des Addukts von Beispiel 1 und 1,2 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen ein Gemisch aus 48,4 Teilen Äthylenoxyd und 63,8 Teilen Propylenoxyd zugegeben wurde. Nach einem einstündigen Rühren bei 60°C und nach Abtrennung von flüchtigen Produkten bei 60°C und 20 mm Druck bestand das restliche Produkt aus 218,9 Teilen eines Addukts aus Methylbutinol mit 9,09 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 3

75,8 Teile eines Addukts aus 3-Methyl-1-pentin-3-ol mit 9,98 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden

909887/1557

den Molverhältnis von 1:1 und 0,45 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen ein Gemisch aus 18,2 Teilen Äthylenoxyd und 24 Teilen Propylenoxyd zugesetzt wurde. Nach einem einstündigen Rühren bei 60°C und einer anschließenden Abtrennung von flüchtigen Produkten bei 60°C und 20 mm Druck bestand das restliche Produkt aus 107,3 Teilen eines Addukts von Methylpentinol mit 14,92 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annäherndem Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 4

49 Teile 1-Hexin-3-ol und 1,4 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 30-40°C gerührt, währenddessen ein Gemisch aus 60,5 Teilen Äthylenoxyd und 79,8 Teilen Propylenoxyd zugesetzt wurde. Während der letzten Hälfte der Zugabe wurde die Temperatur auf 60°C steigen gelassen und nach Beendigung der Zugabe 1/2 Stunden auf 60°C gehalten. Nach der Abtrennung von flüchtigen Produkten bei 60°C und 20 mm Druck bestand das übriggebliebene Produkt aus 179,9 Teilen eines Addukts aus Hexinol mit 5,13 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 5

89,9 Teile des Addukts von Beispiel 4 und 0,9 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen ein Gemisch aus 36,3 Teilen Äthylenoxyd und 47,9 Teilen Propylenoxyd zugesetzt wurde. Nach einer Behandlung wie in Beispiel 2 bestand das übriggebliebene Produkt aus 158,4 Teilen eines Addukts aus Hexinol mit 10,5 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 6

79,2 Teile des Addukts von Beispiel 5 und 0,45 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen ein Ge-

909887/1557

nisch aus 18,2 Teilen Äthylenoxyd und 24 Teilen Propylenoxyd zugesetzt wurde. Nach einer Behandlung wie in Beispiel 2 bestand das übriggebliebene Produkt aus 111,7 Teilen eines Addukts aus Hexinol mit 15,6 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 7

32,7 Teile 1-Hexin-3-ol und 0,4 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 30-40°C gerührt, währenddessen 57,4 Teile Propylenoxyd zugegeben wurden. Das Gemisch wurde dann 1 1/2 Stunden bei 60-70°C gerührt, um die Reaktion zuende zu bringen, und die flüchtigen Produkte wurden bei 60-65°C unter 15 mm Druck entfernt. Das restliche Produkt bestand aus 88,6 Teilen eines Addukts aus Hexinol mit 3,21 molaren Anteilen Propylenoxyd.

Beispiel 8

44,3 Teile des Addukts von Beispiel 7 und 0,22 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen 23,2 Teile Propylenoxyd zugegeben wurden. Nach einer weiteren Behandlung wie in Beispiel 2 bestand das übriggebliebene Produkt aus 66,8 Teilen eines Addukts aus Hexinol mit 5,8 molaren Anteilen Propylenoxyd.

Beispiel 9

61,6 Teile 4-Äthyl-1-octin-3-ol und 1,4 Teile Bortrifluoridätherat wurden bei 30-40°C gerührt, währenddessen ein Gemisch aus 67,8 Teilen Äthylenoxyd und 89,3 Teilen Propylenoxyd zugegeben wurde. Während der letzten Hälfte der Zugabe wurde die Temperatur auf 60°C steigen gelassen und nach Beendigung der Zugabe 1 1/2 Stunden auf 60°C gehalten.

Nach der Abtrennung der flüchtigen Produkte bei 60°C und 20 mm Druck bestand das übriggebliebene Produkt aus 205,8 Tei-

909887/1557

len eines Addukts aus Äthyloctanol mit 7,67 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylenoxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Beispiel 10

102,9 Teile des Addukts von Beispiel 9 und 0,75 Teile Bortri-fluoridätherat wurden bei 60°C gerührt, währenddessen ein Ge-misch aus 33,9 Teilen Äthylenoxyd und 44,7 Teilen Propylen-oxyd zugesetzt wurde. Nach einer weiteren Behandlung wie in Beispiel 2 bestand das restliche Produkt aus einem Addukt aus Äthyloctanol mit 13,22 molaren Anteilen Äthylenoxyd/Propylen-oxyd in einem annähernden Molverhältnis von 1:1.

Die Addukte der obigen Beispiele wurden auf ihre Hemmungswirk-samkeit nach dem folgenden Verfahren getestet:

Ein 40 cm langer, 16 mm breiter und 0,3 mm dicker blanker getemperter Flußstahlstreifen, wurde durch Eintauchen in sie-dendes Toluol entfettet, mit einem sauberen trockenen Staub-tuch trockengewischt, genau gewogen und in eine 14%ige Salz-säure, die die zu testende Verbindung enthielt, 3 Minuten lang bei 95°C eingetaucht. Der Streifen wurde entnommen, unter kal-tem fließenden Wasser gewaschen, in verdünnte Ammoniaklösung eingetaucht, unter heißem fließenden Wasser gewaschen, in Aceton eingetaucht, und mit einem ^{sauberen} trockenen Staubtuch trocken-gerieben. Der Streifen wurde dann wieder gewogen, und der Ge-wichtsverlust wurde bestimmt.

Die prozentuale Wirksamkeit wurde durch die folgende Formel errechnet:

$$\text{Prozentuale Wirksamkeit} = 100 \times \frac{\text{Gewichtsverlust in uninhibierter Säure} - \text{Gewichtsverlust in inibierter Säure}}{\text{Gewichtsverlust in uninhibierter Säure.}}$$

Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

909887/1557

- 10 -

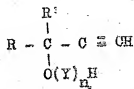
| Versuchs-Nr. | Zusammensetzung | Dosierung % G/V | Gewichts- verlust (g) anfangs nach 24 st | prozentuale Wirksamkeit anfangs nach 24 st |
|--------------|--|--------------------|---|---|
| 1 | uninhibierte Säure | " | 0,8451 | " |
| 2 | Methylbutinol + 4,68 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,045 | 0,2491 | 70,5 |
| 3 | Methylbutinol + 9,09 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | " | 0,1858 | 78,0 |
| 4 | Methylpentinol + 14,92 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,3202 | 62,1 |
| 5 | " | 0,058 | 0,2594 | 69,3 |
| 6 | Hexinol | 0,029 | 0,0151 | 98,2 |
| 7 | " | 0,058 | 0,0066 | 99,2 |
| 8 | Hexinol + 5,13 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,0160 | 98,1 |
| 9 | " | 0,058 | 0,0148 | 94,7 |
| 10 | Hexinol + 10,5 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,0234 | 97,2 |
| 11 | " | 0,058 | 0,0311 | 96,3 |
| 12 | Hexinol + 15,6 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,0692 | 91,8 |
| 13 | " | 0,058 | 0,0346 | 95,9 |
| 14 | Äthylloctinol | 0,029 | 0,0390 | 95,5 |
| 15 | Äthylloctinol | 0,058 | 0,0066 | 99,2 |
| 16 | Äthylloctinol + 7,07 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,3151 | 62,7 |
| 17 | " | 0,058 | 0,1698 | 79,9 |
| 18 | Äthylloctinol + 13,22 Mol Äthylendioxyd/Propylenoxyd (1:1) | 0,029 | 0,3556 | 60,5 |
| 19 | " | 0,058 | 0,1343 | 84,1 |

- 01 -

909887/1557

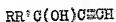
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polyoxyalkylenderivate von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel



worin R ein geradkettiges oder verzweigt-kettiges Alkylradikal mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, R' ein Wasserstoffatom oder ein Alkylradikal mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes Y entweder eine Oxyäthylengruppe oder eine Oxypropylengruppe darstellt, wobei mindestens ein Y eine Oxypropylengruppe ist, und n eine Ganzzahl von 2-30 bezeichnet.

2. Verfahren zur Herstellung der Polyoxyalkylenderivate von Acetylenalkoholen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Acetylenalkohol der Formel



worin R und R' die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Propylenoxyd oder sowohl Äthylenoxyd als auch Propylenoxyd in Gegenwart eines Katalysators kondensiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Acetylenalkohol mit einer Mischung aus Äthylenoxyd und Propylenoxyd kondensiert wird, um ein Produkt mit einer statistischen Mischpolymerkette herzustellen.

909887/1557

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Acetylenalkohol mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in beliebiger Abfolge kondensiert wird, um ein Produkt mit einer Blockmischpolymerkette herzustellen.
5. Saures Abbeizbad für Eisenmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wäßrigen Säure besteht, die ein Polyoxyalkylenderivat eines Acetylenalkohols nach Anspruch 1 enthält.
6. Saures Abbeizbad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05-0,4 Gew.-% des Polyoxyalkylenderivates eines Acetylenalkohols, berechnet auf das Gewicht der verwendeten Säure enthält.
7. Saures Abbeizbad nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Säure Salzsäure mit einer Konzentration von 1-20 Gew.-% ist.

PATENTANWIRTE
DR.-ING. H. HINCKE, DPL.-ING. H. BOHR
DPL.-ING. S. STAEGER